

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-228631

(43)公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 14/28

C 0 8 F 14/28

4/04

4/04

14/24

14/24

16/24

16/24

C 0 8 L 27/12

C 0 8 L 27/12

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-30170

(22)出願日

平成10年(1998) 2月12日

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地 2丁目11番24号

(72)発明者 佐藤 穂積

東京都中央区築地 2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 西川 昭

東京都中央区築地 2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 渡邊 房香

東京都中央区築地 2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74)代理人 弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物および反射防止膜

(57)【要約】

【課題】 透明性に優れ、低屈折率であり、しかも耐擦傷性に優れた硬化膜を形成することができる硬化性樹脂組成物および当該硬化膜による反射防止膜を提供すること。

【解決手段】 この硬化性樹脂組成物は、主鎖中にポリシロキサンセグメントを有し、フッ素含量が30重量%以上であり、ポリスチレン換算数平均分子量が5000以上であるオレフィン系重合体を含有する。この硬化性樹脂組成物は、当該オレフィン系重合体と、架橋性化合物とを含有するものとすることができ、この場合に、当該オレフィン系重合体と架橋性化合物とは全部または一部が反応された架橋重合体であってもよい。オレフィン系重合体は水酸基および／またはエポキシ基を有することが好ましい。反射防止膜は、上記の硬化性樹脂組成物の硬化膜よりなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖中にポリシロキサンセグメントを有し、フッ素含量が30重量%以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上であるオレフィン系重合体、および溶剤を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載のオレフィン系重合体と架橋性化合物とを含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1に記載のオレフィン系重合体と架橋性化合物との反応生成物である架橋重合体を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 オレフィン系重合体が水酸基および／またはエポキシ基を有することを特徴とする請求項1、請求項2または請求項3に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1、請求項2、請求項3または請求項4に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物よりなることを特徴とする反射防止膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化性樹脂組成物に関し、特に高い透明性と低い反射率特性を有する硬化膜を形成することのできる硬化性樹脂組成物および反射防止膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、マルチメディアの発達に伴い、各種の表示装置（ディスプレイ装置）において種々の発展が見られている。そして、各種の表示装置のうち、特に携帯用を中心に屋外で使用されるものでは、その視認性の向上がますます重要となっており、大型表示装置においても、より見易くすることが需要者に要求されており、この事項がそのまま技術課題となっている。

【0003】従来、表示装置の視認性を向上させるための一手段として、低屈折率材料から構成される反射防止膜を表示装置の基板に被覆することが行われており、反射防止膜を形成する方法としては、例えばフッ素化合物の薄膜を蒸着法により形成する方法が知られている。然るに、近年では、液晶表示装置を中心として、低いコストで、しかも大型の表示装置に対しても反射防止膜を形成することのできる技術が求められている。しかしながら、蒸着法による場合には、大面積の基板に対して高い効率で均一な反射防止膜を形成することが困難であり、しかも真空装置を必要とするためにコストを低くすることが困難である。

【0004】このような事情から、屈折率の低いフッ素系重合体を有機溶剤に溶解して液状の組成物を調製し、これを基板の表面に塗布することによって反射防止膜を形成する方法が検討されている。例えば特開昭61-40845号公報、特公平6-98703号公報には、基板の表面にフッ素化アルキルシランを塗布することが提

案されており、特開平6-115023号公報には特定の構造を有するフッ素系重合体を塗布する方法が提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のフッ素系材料による反射防止膜は、基材との密着が十分ではなく、特に繰り返し擦過を受けた場合に当該反射防止膜層が剥がれてしまうという問題を有している。本発明は以上のような状況を背景としてなされたものであって、その目的は、透明性が高く、屈折率が低く、基材に対する密着性が大きく、しかも優れた耐擦傷性を有する硬化膜を形成することができる硬化性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、透明性が高く、基材に対する密着性が大きく、しかも優れた耐擦傷性を有する反射防止膜を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の硬化性樹脂組成物は、主鎖中にポリシロキサンセグメントを有し、フッ素含量が30重量%以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上であるオレフィン系重合体、および溶剤を含有することを特徴とする。また、本発明の硬化性樹脂組成物は、上記のオレフィン系重合体と架橋性化合物とを含有することを特徴とする。

【0007】さらに、本発明の硬化性樹脂組成物は、上記のオレフィン系重合体と架橋性化合物との反応生成物である架橋重合体を含有することを特徴とする。以上において、オレフィン系重合体は、水酸基および／またはエポキシ基を有することが好ましい。また、本発明の反射防止膜は、上記の硬化性樹脂組成物の硬化物よりなることを特徴とする。

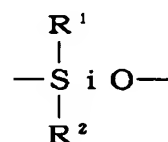
## 【0008】

【発明の実施の形態】＜オレフィン系重合体＞本発明の硬化性樹脂組成物においては、主鎖中にポリシロキサンセグメントを有し、フッ素含量が30重量%以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上であるオレフィン系重合体（以下、「特定のフッ素系重合体」という。）が必須の成分として含有される。本発明において、特定のフッ素系重合体は、下記一般式1で表されるポリシロキサンセグメントを主鎖に有するオレフィン系重合体であり、特定のフッ素系重合体における当該ポリシロキサンセグメントの割合は、通常0.1～10モル%とされる。

## 【0009】

## 【化1】

## 一般式1



式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す。

【0010】また、特定のフッ素系重合体は、フッ素含量が30重量%以上、好ましくは40～60重量%のものであり、さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって得られるポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上、好ましくは10000～50000のものである。ここに、フッ素含量はアリザリンコンプレクソン法により測定された値、数平均分子量は、展開溶剤としてテトラヒドロフランを用いたときの値である。

【0011】本発明における特定のフッ素系重合体は、(a) フッ素含有オレフィン化合物（以下「(a)成分」という。）、(b) この(a)成分と共重合可能な他の単量体化合物（以下「(b)成分」という。）および(c) アゾ基含有ポリシロキサン化合物（以下「(c)成分」という。）、並びに、必要に応じて(d) 反応性乳化剤（以下「(d)成分」という。）を反応させることにより得ることができる。

【0012】(a)成分としては、少なくとも1個の重合性の不飽和二重結合と、少なくとも1個のフッ素原子を有する化合物を挙げることができ、その具体例としては、例えば(1) テトラフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン、3, 3, 3-トリフロロプロピレン等のフロロオレフィン類；(2) アルキルパーフロロビニルエーテル類もしくはアルコキシアルキルパーフロロビニルエーテル類；(3) パーフロロ（メチルビニルエーテル）、パーフロロ（エチルビニルエーテル）、パーフロロ（プロピルビニルエーテル）、パーフロロ（ブチルビニルエーテル）、パーフロロ（イソブチルビニルエーテル）等のパーフロロ（アルキルビニルエーテル）類；(4) パーフロロ（プロポキシプロピルビニルエーテル）等のパーフロロ（アルコキシアルキルビニルエーテル）類；その他を挙げることができる。これらの化合物は、単独で、または2種以上を併用することができる。以上のうち、特にヘキサフロロプロピレン、パーフロロアルキルパーフロロビニルエーテルまたはパーフロロアルコキシアルキルパーフロロビニルエーテルが好ましく、さらにはこれらを組み合わせて使用することが好ましい。

【0013】(a)成分と共重合可能な(b)成分の具体例としては、(1) メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、*n*-オクチルビニルエーテル、*n*-ドデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエー

テルもしくはシクロアルキルビニルエーテル類；(2) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；(3) メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-（*n*-プロポキシ）エチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；(4) （メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有単量体化合物等を挙げることができる。

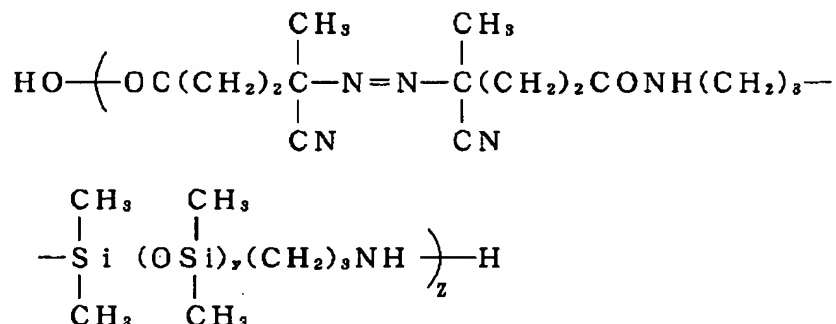
【0014】(b)成分の単量体化合物は特に官能基を有するものが好ましく、このような(b)成分を用いると特定のフッ素系重合体が当該官能基を有するものとなり、これにより、好ましい特性の硬化性樹脂組成物を得ることができる。ここに、官能基としては、水酸基またはエポキシ基が好ましく、その両方を有するものであってもよい。

【0015】水酸基を含有する単量体化合物としては、例えば、(1) 2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル等の水酸基含有ビニルエーテル類；(2) 2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル等の水酸基含有アリルエーテル類；(3) アリルアルコール；(4) ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステル；その他を挙げることができる。エポキシ基を含有する単量体化合物としては、例えばビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、（メタ）アクリル酸グリシジル、クロトン酸グリシジルエステル、マレイン酸メチルグリシジルエステル等を挙げることができる。これらの化合物は、単独で、または2種以上を併用することができる。

【0016】上記の単量体化合物のうち、特定のフッ素系重合体を得るための重合反応における収率を高くする点からは、アルキルビニルエーテル類、シクロアルキルビニルエーテル類、またはカルボン酸ビニルエステル類が好適に使用される。一方、特定のフッ素系重合体中に共重合されるフッ素含量を高くする点からは、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル等の低分子量単量体を用いることが好ましい。さらに、硬化性樹脂組成物の硬化後の薄膜の硬度を高くし、屈折率を低いものとするためには、イソプロピルビ

ニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、ピバリン酸ビニル等の分岐状単量体を使用することが有効である。

【0017】(c)成分のアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、 $-N=N-$ で示される熱解裂容易なアゾ基を含有すると共に、前記一般式1で表されるポリシロキサン一般式2



式中、 $y=10\sim500$ 、 $z=1\sim50$ である。

【0019】上記の(a)成分、(b)成分および(c)成分の好ましい組み合わせは、例えば、(1)フロロオレフィン／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位、(2)フロロオレフィン／パーフロロ(アルキルビニルエーテル)／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位、(3)フロロオレフィン／パーフロロ(アルコキシアルキル)ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位、(4)フロロオレフィン／(パーフロロアルキル)ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位、(5)フロロオレフィン／(パーフロロアルコキシアルキル)ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位である。

【0020】本発明の特定のフッ素系重合体において、(a)成分に由来する構造単位は20～70モル%、好ましくは25～65モル%、さらに好ましくは30～60モル%である。(a)成分に由来する構造単量体の割合が20モル%未満では、得られる特定フッ素系重合体中のフッ素含量が過少となりやすく、得られる硬化性樹脂組成物の硬化物は屈折率が十分に低いものとなる。一方、(a)成分に由来する構造単位の割合が70モル%を超えると、得られる特定のフッ素系重合体の有機溶剤への溶解性が著しく低下するとともに、得られる硬化性樹脂組成物は、透明性および基材への密着性が小さいものとなる。

【0021】特定のフッ素系重合体において、(b)成分に由来する構造単位は10～70モル%、好ましくは15～65モル%、さらに好ましくは30～60モル%である。(b)成分に由来する構造単位の割合が10モル%未満では、特定のフッ素系重合体は有機溶剤への溶解性が劣ったものとなり、70モル%を超えると硬化性

セグメントを有する化合物であり、例えば特開平6-93100号公報に記載された方法により製造することのできるものである。(c)成分の具体例としては、下記一般式2で表される化合物を挙げることができる。

【0018】

【化2】

樹脂組成物による硬化物は、透明性および低反射率の光学特性が悪化したものとなる。また、(b)成分として、水酸基またはエポキシ基を含有する単量体を使用することにより、得られる硬化性樹脂組成物を塗布剤として用いた場合の硬化膜の強度を向上させることができるので好ましい。水酸基またはエポキシ基を含有する単量体の全単量体における割合は0～20モル%であり、好ましくは1～20モル%、さらに好ましくは3～15モル%である。この割合が20モル%を超えると、得られる硬化性樹脂組成物による硬化物は光学的特性が悪化したものとなり、塗布剤として用いた場合に硬化膜が脆弱なものとなる。

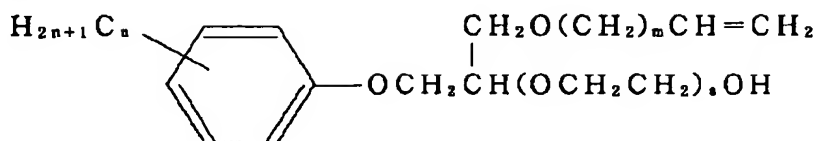
【0022】(c)成分のアゾ基含有ポリシロキサンは、それ自体が熱ラジカル発生剤であり、特定のフッ素系重合体を得るための重合反応において重合開始剤としての作用を有するが、他のラジカル開始剤を併用することもできる。特定のフッ素系重合体における(c)成分に由来する構造単位の割合は、一般式1で表されるポリシロキサンセグメントが0.1～20モル%、好ましくは0.1～15モル%、さらに好ましくは0.1～10モル%となる割合である。一般式1で表されるポリシロキサンセグメントの割合が20モル%を超える場合には、得られる特定のフッ素系重合体は透明性に劣ったものとなり、また塗布剤として用いる場合には塗布時にハジキ等が発生し易くなる。

【0023】本発明においては、上記(a)～(c)成分以外に、さらに(d)成分として反応性乳化剤を単量体成分として用いることが好ましい。この(d)成分を用いることにより、特定のフッ素系重合体を塗布剤として使用する場合に、良好な塗布性およびレベリング性を得ることができる。この反応性乳化剤としては、特にノニオン性反応性乳化剤を用いることが好ましい。ノニオン性反応性乳化剤の具体例としては、例えば下記一般式

3で示される化合物を挙げることができる。

【0024】

一般式3



式中、 $n$ 、 $m$ および $s$ は繰り返し単位を示し、 $n=1\sim 20$ 、 $m=0\sim 4$ 、 $s=3\sim 50$ であることが好ましい。

【0025】特定のフッ素系重合体において、(d)成分由来の構成単位の割合は、通常0~10モル%であり、好ましくは0.1~5モル%である。この割合が10モル%を超えると、得られる硬化性樹脂組成物が粘着性を帯びたものとなるために取り扱いが困難となり、塗布剤として使用する場合に耐湿性が低下する。

【0026】(d)成分を含有する場合の好ましい組み合わせは次のとおりである。ここに「官能基」は水酸基あるいはエポキシ基である。

(1) フロロオレフィン/アルキルビニルエーテル/官能基含有ビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位/ノニオン性反応性乳化剤、(2) フロロオレフィン/パーフロロ(アルキルビニルエーテル)/アルキルビニルエーテル/官能基含有ビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位/ノニオン性反応性乳化剤、(3) フロロオレフィン/パーフロロ(アルコキシアルキル)ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル/官能基含有ビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位/ノニオン性反応性乳化剤、(4) フロロオレフィン/(パーフロロアルキル)ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル/官能基含有ビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位/ノニオン性反応性乳化剤、(5) フロロオレフィン/(パーフロロアルコキシアルキル)ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル/官能基含有ビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位/ノニオン性反応性乳化剤。

【0027】本発明において特定のフッ素系重合体を製造するための重合様式としては、ラジカル重合開始剤を用いる、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法または溶液重合法のいずれをも用いることができ、重合操作としても、回分式、半連続式または連続式の操作等から適宜のものを選択することができる。

【0028】(c)成分と併用することができるラジカル重合開始剤としては、例えば、(1) アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類；(2) メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類；(3) 過酸化水素、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等

【化3】

のヒドロパーオキシド類；(4) ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類；(5) tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシビバレート等のパーオキシエステル類；(6) アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系化合物類；(7) 過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩類；その他を挙げることができる。

【0029】上記のラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば、パーフロロエチルアイオダイド、パーフロロプロピルアイオダイド、パーフロロブチルアイオダイド、(パーフロロブチル)エチルアイオダイド、パーフロロヘキシルアイオダイド、2-(パーフロロヘキシル)エチルアイオダイド、パーフロロヘプチルアイオダイド、パーフロロオクチルアイオダイド、2-(パーフロロオクチル)エチルアイオダイド、パーフロロデシルアイオダイド、2-(パーフロロデシル)エチルアイオダイド、ヘプタフロロ-2-ヨードプロパン、パーフロロ-3-メチルブチルアイオダイド、パーフロロ-5-メチルヘキシルアイオダイド、2-(パーフロロ-5-メチルヘキシル)エチルアイオダイド、パーフロロ-7-メチルオクチルアイオダイド、2-(パーフロロ-7-メチルオクチル)エチルアイオダイド、パーフロロ-9-メチルデシルアイオダイド、2-(パーフロロ-9-メチルデシル)エチルアイオダイド、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピルアイオダイド、1H, 1H, 5H-オクタフロロペンチルアイオダイド、1H, 1H, 7H-ドデカフロロヘプチルアイオダイド、テトラフロロ-1, 2-ジヨードエタン、オクタフロロ-1, 4-ジヨードブタン、ドデカフロロ-1, 6-ジヨードヘキサン等のヨウ素含有フッ素化合物を挙げることができる。ヨウ素含有フッ素化合物は単独で、または上記の有機過酸化物、アゾ系化合物あるいは過硫酸塩と併用することができる。

【0030】特定のフッ素系重合体を得るための重合反応は、溶剤を用いた溶剤系で行うことが好ましい。ここに、好ましい有機溶剤としては、例えば、(1) 酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸セロソルブ等のエステル類；(2) アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；(3) テトラヒドロフラン、

ジオキサン等の環状エーテル類；(4) N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；(5) トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；その他を挙げることができる。さらに必要に応じて、アルコール類、脂肪族炭化水素類等を混合使用することもできる。

【0031】上記のようにして得られる特定のフッ素系重合体は、その重合反応で得られた反応溶液をそのまま硬化性樹脂組成物として使用することが可能な場合もあるが、重合反応溶液に対して適宜の後処理を行うことも自由である。この後処理としては、例えば重合反応溶液を、アルコール等よりなる当該特定のフッ素系重合体の不溶化溶剤に滴加して当該特定のフッ素系重合体を凝固させる精製方法に代表される一般的な再沈殿処理を行うことができ、次いで、得られる固形の共重合体を溶剤に溶解させることにより、特定のフッ素系重合体の溶液を調製することができる。また、重合反応溶液から残留モノマーを除去したものを、そのまま特定のフッ素系重合体の溶液として使用することもできる。

【0032】＜硬化性樹脂組成物＞本発明の硬化性樹脂組成物は、實際上、硬化性を有することが必要であり、特定のフッ素系重合体それ自体が十分な硬化性を有しない場合には、架橋性化合物を配合することにより、必要な硬化性を付与することができ、また硬化特性を改善することができる。そして、架橋性化合物が用いられる場合に、当該架橋性化合物と特定のフッ素系重合体との混合物を硬化性樹脂組成物として用いること、または特定のフッ素系重合体と架橋性化合物との全部を反応させた反応生成物もしくはそれらの一部のみを反応させた状態のものを硬化性樹脂組成物として用いることができる。

【0033】＜架橋性化合物＞架橋性化合物としては、例えば各種アミノ化合物や、ペンタエリスリトール、ポリフェノール、グリコール等の各種水酸基含有化合物、その他を挙げることができる。

【0034】架橋性化合物として用いられるアミノ化合物は、フッ素系重合体中に存在する水酸基またはエポキシ基と反応可能なアミノ基、例えばヒドロキシアルキルアミノ基およびアルコキシアルキルアミノ基のいずれか一方または両方を合計で2個以上含有する化合物であり、具体的には、例えばメラミン系化合物、尿素系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物等を挙げることができる。

【0035】メラミン系化合物は、一般にトリアジン環に窒素原子が結合した骨格を有する化合物として知られているものであり、具体的には、メラミン、アルキル化メラミン、メチロールメラミン、アルコキシ化メチルメラミン等を挙げることができるが、1分子中にメチロール基およびアルコキシ化メチル基のいずれか一方または両方を合計で2個以上有するものが好ましい。具体的には、メラミンとホルムアルデヒドとを塩基性条件下で反

応させて得られるメチロール化メラミン、アルコキシ化メチルメラミン、またはそれらの誘導体が好ましく、特に硬化性樹脂組成物に良好な保存安定性が得られる点、および良好な反応性が得られる点でアルコキシ化メチルメラミンが好ましい。架橋性化合物として用いられるメチロール化メラミンおよびアルコキシ化メチルメラミンには特に制約はなく、例えば文献「プラスチック材料講座 [8] ユリア・メラミン樹脂」(日刊工業新聞社)に記載されている方法で得られる各種の樹脂状物の使用も可能である。

【0036】また、尿素化合物としては、尿素の他、ポリメチロール化尿素その誘導体であるアルコキシ化メチル尿素、ウロン環を有するメチロール化ウロンおよびアルコキシ化メチルウロン等を挙げることができる。そして、尿素誘導体等の化合物についても上記の文献に記載されている各種樹脂状物の使用が可能である。

【0037】特定のフッ素系重合体100重量部に対する架橋性化合物の使用量は70重量部以下であり、好ましくは3～50重量部、さらに好ましくは5～30重量部である。架橋性化合物の使用量が過少であると、得られる硬化性樹脂組成物により形成される薄膜の耐久性が不十分となる場合があり、70重量部を超えると、特定のフッ素系重合体との反応においてゲル化を回避することが困難であり、しかも硬化膜が低屈折率のものとならず、硬化物が脆いものとなる場合がある。

【0038】特定のフッ素系重合体と架橋性化合物との反応は、例えば特定のフッ素系重合体を溶解させた有機溶剤の溶液に架橋性化合物を添加し、適宜の時間加熱、攪拌等により反応系を均一化させながら行えばよい。この反応のための加熱温度は30～150℃の範囲であり、好ましくは50～120℃の範囲である。この加熱温度が30℃以下では反応の進行が極めて遅く、150℃以上では目的とする反応の他に架橋性化合物中のメチロール基やアルコキシ化メチル基同士の反応による橋掛け反応が生じてゲルが生成するので、好ましくない。反応の進行はメチロール基またはアルコキシ化メチル基を赤外分光分析等により定量する方法、あるいは溶解している重合体を再沈殿法によって回収してその増加量を測定することにより、定量的な確認を行うことができる。

【0039】また特定のフッ素系重合体と架橋性化合物との反応には、有機溶剤、例えば特定のフッ素系重合体の製造において用いられる有機溶剤と同じものを用いることが好ましい。本発明においては、このようにして得られる、特定のフッ素系重合体と架橋性化合物による反応溶液をそのまま硬化性樹脂組成物の溶液として用いることもできるし、必要に応じて各種の添加剤を配合した上で使用することもできる。

【0040】＜添加剤＞本発明の硬化性樹脂組成物には、当該硬化性樹脂組成物の塗布性および硬化後の薄膜の物性の改善や、塗膜に対する感光性の付与等を目的と

して、例えば水酸基を有する種々のポリマーやモノマー、顔料または染料等の着色剤、老化防止剤や紫外線吸収剤等の安定化剤、熱酸発生剤、感光性酸発生剤、界面活性剤、溶剤、重合禁止剤等の各種の添加剤を含有させることができる。特に形成される硬化膜の硬度および耐久性の改善を目的として、熱酸発生剤または光酸発生剤を添加することが好ましく、特に硬化性樹脂組成物の硬化後の透明性を低下させず、かつその溶液に均一に溶解するものを選択して用いるのが好ましい。

【0041】＜水酸基を有するポリマー＞本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる水酸基を有するポリマーとしては、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有共重合性単量体を共重合して得られるポリマー、ノボラック樹脂またはレゾール樹脂として公知のフェノール骨格を有する樹脂等を挙げることができる。

【0042】＜顔料または染料等の着色剤＞本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる着色剤としては、例えば、（１）アルミナ白、クレー、炭酸バリウム、硫酸バリウム等の体質顔料；（２）亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラック等の無機顔料；（３）ブリアントカーミン6B、パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料；（４）マゼンタ、ローダミン等の塩基性染料；（５）ダイレクトスカーレット、ダイレクトオレンジ等の直接染料；（６）ローセリン、メタニルイエロー等の酸性染料；その他を挙げることができる。

【0043】＜老化防止剤、紫外線吸収剤等の安定化剤＞本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる老化防止剤、紫外線吸収剤としては、公知のものを使用することができる。老化防止剤の具体例としては、例えばジ-tert-ブチルフェノール、ピロガロール、ベンゾキノ、ヒドロキノ、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノ、アミルキノ、アミロキシヒドロキノ、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノモノプロピルエーテル、4, 4'-[1-[4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル]エチリデン]ジフェノール、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン、ジフェニルアミン類、フェニレンジアミン類、フェノチアジン、メルカプトベンズイミダゾール等を挙げることができる。

【0044】また紫外線吸収剤の具体例としては、例えばフェニルサリシレートに代表されるサリチル酸系紫外線吸収剤、ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シ

アノアクリレート系紫外線吸収剤等の各種プラスチックの添加剤として使用される紫外線吸収剤を利用することができる。

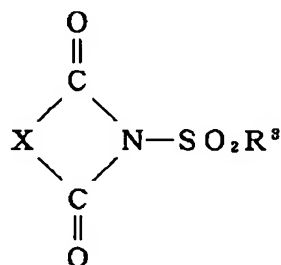
【0045】＜熱酸発生剤＞本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる熱酸発生剤は、当該硬化性樹脂組成物の塗膜などを加熱して硬化させる場合に、その加熱条件をより穏和なものに改善することができる物質である。この熱酸発生剤の具体例としては、例えば各種脂肪族スルホン酸とその塩、クエン酸、酢酸、マレイン酸等の各種脂肪族カルボン酸とその塩、安息香酸、フタル酸等の各種芳香族カルボン酸とその塩、アルキルベンゼンスルホン酸とそのアンモニウム塩、各種金属塩、リン酸や有機酸のリン酸エステル等を挙げることができる。この熱酸発生剤の使用割合は、硬化性樹脂組成物中の特定のフッ素系重合体100重量部に対して、0～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。この割合が過大となると、硬化性組成物の保存安定性が劣るものとなるので好ましくない。

【0046】＜感光性酸発生剤＞本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる感光性酸発生剤は、当該硬化性樹脂組成物の塗膜に感光性を付与し、例えば光等の放射線を照射することによって当該塗膜を光硬化させることを可能にする物質である。この感光性酸発生剤としては、例えば、（１）ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ビリジニウム塩等の各種オニウム塩；（２）β-ケトエステル、β-スルホニルスルホンとこれらのα-ジアゾ化合物等のスルホン化合物；（３）アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等のスルホン酸エステル類；（４）下記一般式4で示されるスルホンイミド化合物類；（５）下記一般式5で示されるジアゾメタン化合物類；その他を挙げることができる。

【0047】

【化4】

一般式4



式中、Xはアルキレン基、アリレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、R<sup>3</sup>はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価に基を示す。

【0048】



## 【化5】

## 一般式5



式中、 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  は、互いに同一でも異なってもよく、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。

【0049】感光性酸発生剤は、単独で、または2種以上を併用することができ、さらに前記熱酸発生剤と併用することもできる。感光性酸発生剤の使用割合は、硬化性樹脂組成物中の硬化性特定のフッ素系重合体100重量部に対して、0～20重量部、好ましくは0.1～10重量部である。この割合が過大であると、硬化膜の強度が劣ったものとなり、透明性も低下するために好ましくない。

【0050】＜重合禁止剤＞本発明の硬化性樹脂組成物に配合することのできる熱重合禁止剤としては、例えば、ピロガロール、ベンゾキノ、ヒドロキノ、メチレンブルー、tert-ブチルカタコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノ、アミルキノ、アミロキシヒドロキノ、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノモノプロピルエーテル、4,4'-[1-〔4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル〕エチリデン]ジフェノール、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン等を挙げることができる。この熱重合禁止剤は、硬化性樹脂組成物100重量部に対して好ましくは5重量部以下で用いられる。

【0051】＜界面活性剤＞本発明の硬化性樹脂組成物には、当該硬化性樹脂組成物の塗布性を改善する目的で界面活性剤を配合することができる。この界面活性剤としては公知のものを使用することができ、具体的には、例えば各種アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤を利用することができるが、特に硬化膜が優れた強度を有し、しかも良好な光学特性を有するものとするために、フッ素系界面活性剤を用いることが好ましい。界面活性剤の使用割合は、硬化性樹脂組成物100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

【0052】＜溶剤＞本発明の硬化性樹脂組成物は溶剤を必須の成分として含有するものであるが、当該硬化性樹脂組成物は、通常、特定のフッ素系重合体の製造に用いた溶剤、あるいは特定のフッ素系重合体と架橋性化合物との反応に用いた溶剤による溶液として得られ、従ってそのまま溶剤を含有するものである。また、硬化性樹脂組成物の塗布性を改善すること、その他の目的で、別途溶剤を添加し、配合することができる。本発明の硬化性樹脂組成物に含有される好ましい溶剤として

は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類を挙げることができる。さらに、本発明の硬化性樹脂組成物の溶液には、特定のフッ素系重合体を溶解し得ない溶剤、例えば水、アルコール類、エーテル類等の貧溶剤を、特定のフッ素系重合体が析出しない範囲で併用することができる。これにより、当該特定のフッ素系重合体の溶液が良好な保存性と好ましい塗布性を有するものとなる場合がある。このような貧溶剤としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコールなどを挙げることができる。

【0053】＜塗膜の形成方法＞本発明の硬化性樹脂組成物は、溶液状で各種の基材に塗布することができ、得られた塗膜を硬化させることにより、例えば基材が透明基材の場合には優れた反射防止膜が形成される。透明基材の具体例としては、例えば無機ガラス、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、スチリル樹脂、アリレート樹脂、ノルボルナン樹脂等の各種透明プラスチック板、フィルム等を挙げることができる。塗布法としては公知の塗布方法を使用することができ、特にディップ法、コーター法、印刷法等各種の方法を適用することができる。

【0054】塗布により形成される硬化性樹脂組成物の塗膜は、硬化させて優れた光学特性と耐久性を有する硬化膜を形成させるために、特に加熱による熱履歴を与えることが好ましい。もちろん、常温で放置した場合にも時間の経過と共に硬化反応が進み、目的とする硬化膜が形成されるが、実際上は、加熱して硬化させることが所要時間を短縮する上で効果的である。また、熱酸発生剤を硬化触媒として添加しておくことにより、さらに硬化反応を促進させることができる。この硬化触媒としては特に制限は無く、一般のウレア樹脂、メラミン樹脂等のための硬化剤として使用されている前述の各種酸類やその塩類を利用することができ、特にアンモニウム塩を好ましく用いることができる。硬化反応のための加熱条件は適宜選択することができるが、加熱温度は、塗布の対象である基材の耐熱限界温度以下であることが必要である。

## 【0055】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明がこれらの実施例に制約されるものではない。また、以下の説明において「部」および「%」は特にことわらない限り、それぞれ重量部および重量%を示す。

## 製造例1

＜特定のフッ素系重合体の製造＞内容積2.0リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、溶剤の酢酸エチル500g、

(a)成分のパーフロロ(プロピルビニルエーテル)

(FPVE)53.2g、(b)成分のエチルビニルエーテル(EVE)48.7gとヒドロキシブチルビニル



エーテル(HBVE)26.4g、(d)成分のノニオン性反応性乳化剤として「アデカリアソープNE-30」(旭電化工業株式会社製)20.0g、(c)成分のアゾ基含有ポリジメチルシロキサンとして「VPS-1001」(和光純薬工業株式会社製)3.0gおよび重合開始剤の過酸化ラウロイル(LPO)1.0gを仕込み、ドライアイス-メタノール系寒剤により-50℃まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。

【0056】次に、(a)成分のヘキサフルオロプロピレン(HFP)120gを仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が60℃に達した時点での圧力は6.1kgf/cm<sup>2</sup>であった。その後、60℃で攪拌下に20時間反応を継続し、圧力が2.5kgf/cm<sup>2</sup>に低下した時点でオートクレーブを水冷して反応を停止させた。反応物が室温に達した後、未反応モノマーを放出してオートクレーブを開放し、ポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させた後メタノールにて洗浄し、50℃にて真空乾燥を行って221gのフッ素系共重合体A1を得た。表1に、このフッ素系共重合体A1を得るための単量体の仕込み量、収量、重合添加率および固形分濃度を

(単量体仕込み量)

成 分	単量体 (g)	製 造 例							比較製造例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
		A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	B 1	B 2
(a)	HFP CTFE FPVE	120.0	171.4	117.1	185.6	185.1	138.5	138.5	118.3	
		53.2		52.0			55.4	55.4	52.3	146.6
(b)	HBVE GVE EVE iso-HVE CHVE VAc VPi	26.4	13.3		13.0	13.0	12.0	12.0	22.3	34.5
		48.7	65.9	29.2 49.3	65.5		52.1	52.1	56.8	
					22.8	64.5	3.4 15.2	3.4 15.2		19.7 72.3
						14.3				
(d)	NE-10 NE-30	20.0	19.0	20.0	10.0	10.0	15.0	15.0		
(c)	VPS-0501 VPS-1001	3.0	1.5	3.0	2.0	1.0	0.5	5.0		
重合開始剤	LPO	1.0	2.0	1.5	1.5	2.0	2.0		2.0	3.0
収量(g)		221	227	235	217	230	244	207	210	175
重合添加率(%)		81	84	87	73	80	81	76	84	64
固形分濃度(%)		28.6	31.2	30.5	27.1	31.5	33.4	29.3	28.0	22.6

示す。

【0057】このフッ素系共重合体A1をテトラヒドロフラン(THF)に溶解して調製した0.5%溶液を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりポリスチレン換算による数平均分子量を求めたところ、55000であった。さらに示差熱分析法(DSC)によるガラス転移温度(Tg)、アリザリンコンプレクソン法によるフッ素含量、および無水酢酸を用いたアセチル化法による水酸基価をそれぞれ測定した。また、1H-NMR、13C-NMRの両NMR分析、元素分析を行い、さらにフッ素含量、水酸基価および600℃での焼成後の残重量から無機シリカ分を測定し、これらの結果からフッ素系共重合体A1を構成する各単量体成分の割合を求めた。結果は表2のとおりである。

【0058】製造例2~7、比較製造例1および2各単量体の種類および仕込み量を表1に示したように変更したこと以外は、実施例1と同様にしてフッ素系共重合体A2~A7、比較用共重合体B1およびB2を調製した。また、これらの共重合体を構成する各単量体成分の割合および物性は表2のとおりである。

【0059】

【表1】

【0060】

【表2】

〔共重合体組成〕

成 分	単量体成分 (モル%)	製 造 例							比較製造例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
		A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	B 1	B 2
(a)	HFP	41.1	50.2	39.6	48.6	52.1	41.1	40.0	41.4	52.1
	CTFE FPVE	10.0		9.4			9.4	9.7	9.7	
(b)	HBVE	11.8	5.3		4.4	6.9	4.6	5.1	8.7	12.4
	GVE			14.8						
	EVE	33.9	42.1	32.8	38.1		35.8	31.7	40.2	
	iso-HVE				7.0	33.2	1.2	2.0		8.8
	CHVE VAc VPi					6.1	6.6	8.0		26.7
(d)	NE-10		1.2			0.7				
	NE-30	0.8		0.6	0.5		0.5	0.5		
〔c〕成分による構造単位 (モル%)		2.4	1.2	2.8	1.4	1.0	0.8	3.0	0	0
数平均分子量		55000	33000	56000	28000	31000	26000	31000	45000	24000
フッ素含量 (%)		49.7	48.2	47.0	45.5	46.5	51.0	50.3	50.7	26.0
水酸基価 (mgKOH/g)		46	24	0	20	29	19	21	38	60
ガラス転移点 (℃)		24	28	25	35	27	31	29	20	39

## 【0061】実施例1

＜架橋重合体の製造＞表3に示すように、製造例1で得られた特定のフッ素系重合体A1の100gを、架橋性化合物のメトキシ化メチルメラミン「サイメル303」（三井サイテック株式会社製）30gと共に溶剤のメチルイソブチルケトン（MIBK）900g中に溶解し、100℃にて5時間攪拌下で反応させた。反応後室温まで冷却して、特定のフッ素系重合体と架橋性化合物との反応生成物である架橋重合体の溶液を得た。次いで、この溶液を大過剰の冷メタノール中に攪拌しながら徐々に投入して架橋重合体を沈殿析出させた。さらに得られた架橋重合体をMIBKに溶解させた後、冷メタノールを

用いて沈殿処理を行った。得られた架橋重合体を真空乾燥により乾燥させた。乾燥後の当該架橋重合体の赤外線吸収スペクトルのチャートを図1に示す。

【0062】＜硬化性樹脂組成物溶液の調製＞表3に示すように、上記の架橋重合体100gと、硬化触媒であるp-トルエンスルホン酸2gとをMIBK900gに添加して溶解させることにより、硬化性樹脂組成物溶液を調製した。この溶液は、固形分濃度が10%、粘度が30cps以下のものであった。

## 【0063】

## 〔表3〕

		実 施 例										比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
架橋重合体	共重合体	A 1	A 1	A 1	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	B 1	B 2
	固形分量 (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	サイメル 303	30				10	20	20	20	20	20	20	20
	サイメル 238 サイメル 1170 マイコート 106		20		20								
硬化触媒	種類	イ	イ	ロ	イ	ロ	ハ	イ	イ	イ	イ	イ	イ
	量 (g)	2	2	2	2	2	1	1	2	2	2	2	2

硬化触媒 イ：p-トルエンスルホン酸  
ロ：ドデシルベンゼンスルホン酸  
ハ：パーフロオクタン酸

## 【0064】＜硬化性樹脂組成物の硬化膜の形成および評価＞

## 屈折率の測定

上記の硬化性樹脂組成物溶液を、スピンコーターによりシリコンウェハー上に乾燥後の厚みが約0.1μmとなるように塗布し、得られた塗膜について、エリアソメーターを用いて25℃における屈折率 ( $n_D^{25}$ ) を測定した。

## 【0065】透過率・反射率の測定

上記の硬化性樹脂組成物溶液を用いてキャスト法により塗膜を形成した後、プレスを用いて120℃、1時間加熱することにより硬化処理して厚さ200μmの硬化膜を成形した。この硬化膜（これを「試料1」とする。）について、波長340～700nmにおける光線透過率を測定した。また、JIS K5400に準拠して鉛筆硬度を測定した。また、上記の硬化性樹脂組成物溶液を

ブタノールにより希釈して固形分濃度が4%のワニスを調製し、このワニスを、厚さ3mmの透明ポリカーボネート板にディップコート法により引き上げ速度100mm/分で塗布し、得られた塗膜を120℃で1時間加熱して硬化膜を形成した。エリアソメータで測定したこの硬化膜の膜厚は1140オングストロームであった。この硬化膜が形成されたポリカーボネート板（これを「試料2」とする。）について、直径60mmの積分球付き分光光度計「U-3410型」（日立製作所社製）を用いて、全光線透過率と反射率の測定を行った。

#### 【0066】耐擦傷性テスト

また、上記の試料2について、硬化膜の基材に対する密着性および硬化膜の強度を評価するために耐擦傷性テストを実施した。すなわち、キムワイプ（十條キンバリー社製）を用いて硬化膜の表面を荷重1kg/cm<sup>2</sup>の条件下で25回繰り返し擦過し、当該硬化膜の表面における

傷の発生の有無を目視で確認した。そして、硬化膜の剥離や傷の発生が認められないのを「○」、硬化膜の一部に剥離が生じ、または硬化膜の表面に筋状の傷が発生したものを「×」と評価した。

#### 【0067】実施例2～9および比較例1～2

実施例1において、特定のフッ素系重合体および架橋性化合物を表3に示すものに変えたこと以外は実施例1と同様にして架橋重合体を製造し、得られた架橋重合体に表3に示す硬化触媒を添加して硬化性樹脂組成物を製造した。そしてこれらの硬化性樹脂組成物を用いて形成された塗膜を120℃で60分間加熱して硬化膜を形成し、これについて各種物性を測定した。結果を表4に示す。なお、表3において、硬化触媒の量は、硬化性樹脂組成物100gに対する添加量（g）を示す。

#### 【0068】

#### 【表4】

		実 施 例										比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
屈折率 (n <sub>D</sub> <sup>25</sup> )		1.39	1.38	1.38	1.38	1.37	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.46
試料1	透過率 (%)	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90	>90
	鉛筆硬度	2H	H	H	2H	H	H	H	2H	H	H	H	2H
試料2	全光線透過率 (%)	96	97	96	96	95	96	96	95	96	96	97	91
	反射率 (%)	1.9	1.7	1.8	1.8	1.7	1.8	1.8	1.8	1.9	1.8	1.8	5.2
	耐擦傷性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

\*透過率について「>90」は90%以上であることを示す。

【0069】表中の略号は、下記内容を示す。

(a) 成分

HFP：ヘキサフルオロプロピレン、

CTFE：クロロトリフルオロエチレン、

FPVE：パーフルオ（プロピルビニルエーテル）

#### 【0070】

(b) 成分

EVE：エチルビニルエーテル、  
 iso-BVE：イソブチルビニルエーテル、  
 CHVE：シクロヘキシルビニルエーテル、  
 VAc：酢酸ビニル、  
 VPi：ピバリン酸ビニル、  
 VeoVal10：バーサチック酸ビニル、  
 HBVE：ヒドロキシブチルビニルエーテル、  
 GVE：グリシジルビニルエーテル

【0071】(c) 成分

VPS-0501：前記一般式2で表され、y=60～80、z=6～8、数平均分子量が30000～40000、ポリシロキサンセグメントの分子量が約5000のアゾ基含有ポリジメチルシロキサン（和光純薬工業社製）、  
 VPS-1001：前記一般式2で表され、y=120～150、z=7～10、数平均分子量が70000～90000、ポリシロキサンセグメントの分子量が約5000のアゾ基含有ポリジメチルシロキサン（和光純薬工業社製）

【0072】(d) 成分

NE-10：前記一般式3で表され、n=9、m=1、s=10であるノニオン性反応性乳化剤「NE-10」（旭電化工業社製）、  
 NE-30：前記一般式3で表され、n=9、m=1、s=30であるノニオン性反応性乳化剤「NE-30」（旭電化工業社製）

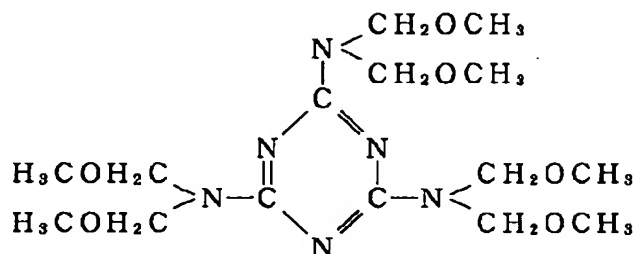
【0073】（架橋性化合物）

サイメル303：下記式6で示される化合物が自己縮合して平均1.7量体となったもの、

サイメル238：下記式7で示される化合物が自己縮

合して平均1.6量体となったもの、  
 サイメル1170：下記式8で示される化合物が自己縮  
 合して平均1.5量体となったもの、  
 マイコート106：下記式9で示される化合物が自己縮  
 式6

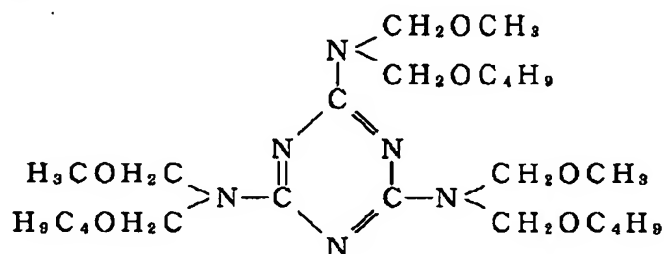
合して平均1.7量体となったもの  
 【0074】  
 【化6】



【0075】

【化7】

式7



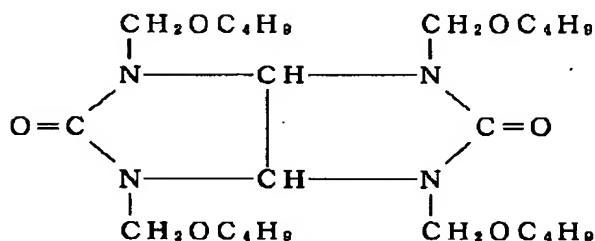
【0076】

【0077】

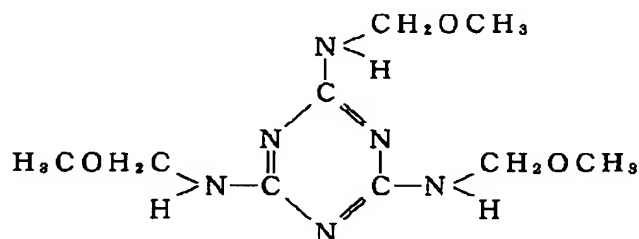
【化8】

【化9】

式8



式9



【0078】表4の結果から、実施例に係る硬化性樹脂組成物によれば、低い屈折率を有し、光透過率が高く、強度が大きく、反射率が小さく、しかも基材に対する密着性が高い硬化膜を形成することができることが明らかである。これに対し、(c)成分による構造単位を含有しない場合には、同程度の平均分子量を有するものであっても、耐擦傷性が不十分であり、あるいは反射率が

高いものとなる。

【0079】

【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物は良好な熱硬化性を示し、また本発明の硬化性樹脂組成物から形成される硬化物は、低い屈折率および可視光に対する優れた透明性を有する。従って、本発明の硬化性樹脂組成物は、特に反射防止膜、光ファイバー鞘材等の光学材料の

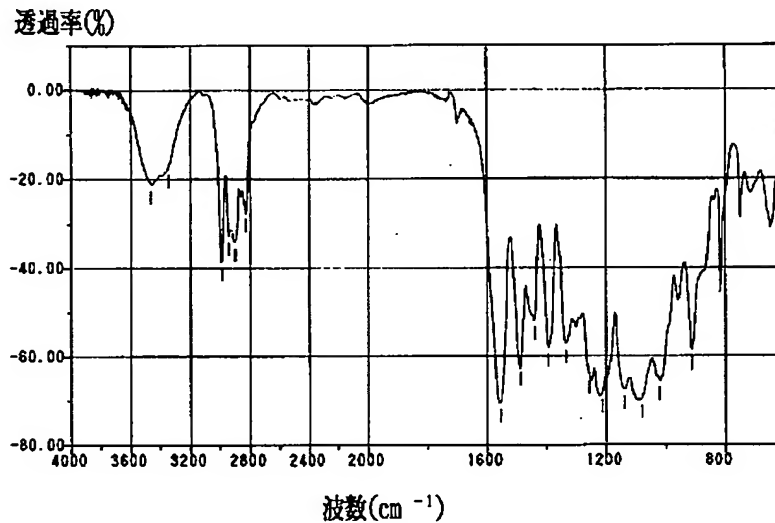
形成に有利に用いることができ、またフッ素含量が高いことを利用して、耐候性が要求される基材に対する塗料用材料、耐候フィルム用材料、コーティング用材料、その他として好適に使用することができる。しかも、当該硬化膜は、基材に対する密着性に優れ、耐擦傷性が高く、良好な反射防止効果を付与することから、反射防止

膜としてきわめて有用であり、各種の表示装置に適用することにより、その視認性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における硬化性樹脂組成物による硬化膜の赤外線吸収スペクトルを示すチャートである。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C08L 29/10

G02B 1/11

識別記号

F I

C08L 29/10

G02B 1/10

A

(72)発明者 橋口 裕一

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内